

PAT-NO: JP02003313547A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003313547 A

TITLE: MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT, AND
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUBN-DATE: November 6, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUNAHASHI, MASAKAZU	N/A
IWAKUMA, TOSHIHIRO	N/A
HOSOKAWA, CHISHIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
<u>IDEMITSU KOSAN CO LTD</u>	N/A

APPL-NO: JP2002116935

APPL-DATE: April 19, 2002

INT-CL (IPC): C09K011/06, C07C211/56, H05B033/14, H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for an organic electroluminescent element (EL element) having high color purity and capable of providing the organic EL element emitting blue-based light, and to provide the organic EL element using the material.

SOLUTION: The material for the organic EL element comprises a compound having a specific structure having a fluorine-substituted phenyl or phenylene group bonded to nitrogen. The EL element contains the material for the organic EL element in at least one layer of an organic thin membrane in the EL element

having the organic thin membrane layer comprising one layer or two or more layers sandwiched between a cathode and an anode.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for an organic electroluminescent element (EL element) having high color purity and capable of providing the organic EL element emitting blue-based light, and to provide the organic EL element using the material.

Application Date - APD (1):

20020419

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-313547
(P2003-313547A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)	
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0	3 K 0 0 7
	6 4 5		6 4 5	4 H 0 0 6
	6 9 0		6 9 0	
C 0 7 C 211/56		C 0 7 C 211/56		
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2002-116935(P2002-116935)

(22) 出願日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 舟橋 正和

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 岩隈 俊裕

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB03

4H006 AA03 AB91

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 色純度が高く、青色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供可能な有機EL素子用材料及びそれを用いた有機EL素子を提供する。

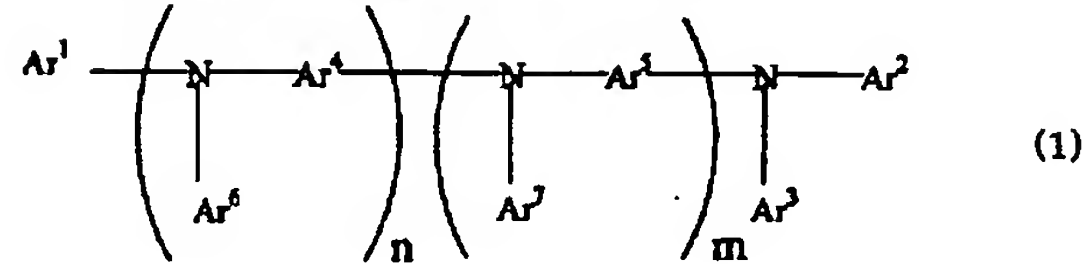
【解決手段】 フッ素置換フェニル基又はフェニレン基が窒素に結合した特定構造を有する化合物からなる有機EL素子用材料、及び、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記有機EL素子用材料を含有する有機EL素子である。

【特許請求の範囲】

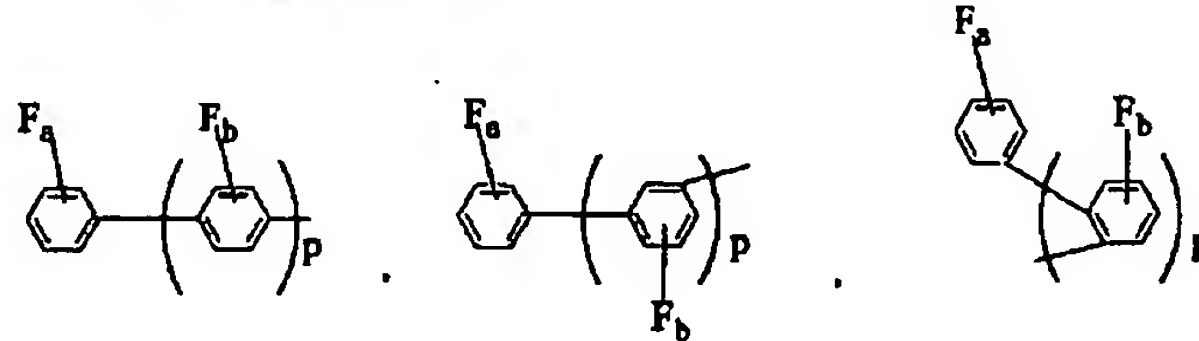
*なる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物から*

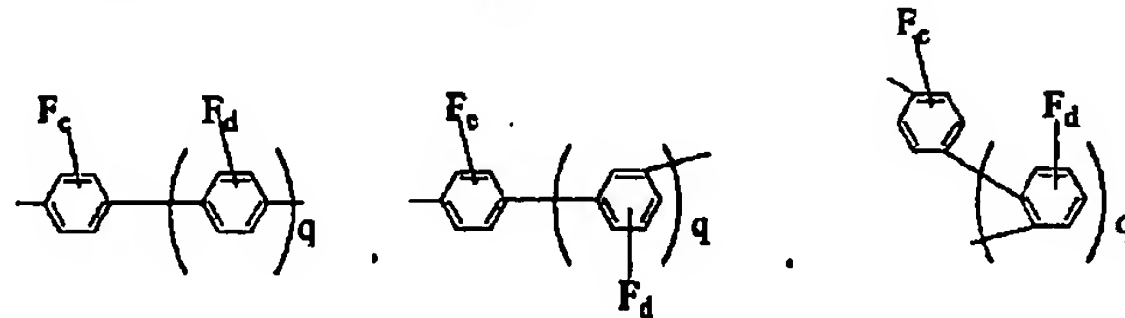
【化1】



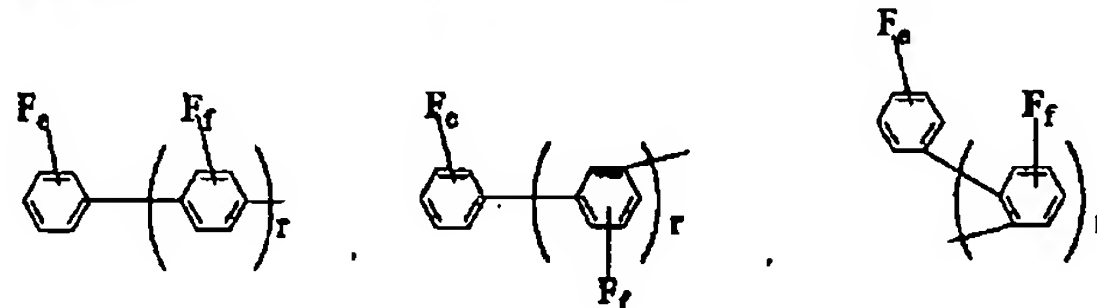
〔(1)式中、nは1～3の整数、mは0～2の整数で ※【化2】
ある。Ar¹、Ar²及びAr³は、それぞれ独立に、※



(pは0～3の整数、aは0～5の整数、bは0～4の ★Ar⁴及びAr⁵は、それぞれ独立に、
整数)で表され、互いに同一でも異なってもよい。★ 【化3】



(qは0～3の整数、c及びdは、それぞれ0～4の整 ☆r⁶及びAr⁷は、それぞれ独立に、
数)で表され、互いに同一でも異なってもよい。A☆ 【化4】



(rは0～3の整数、eは0～5の整数、fは0～4の
整数)で表され、互いに同一でも異なってもよい。
ただし、(1)式中のフェニル基又はフェニレン基のう
ち、少なくとも一つはパーフルオロフェニル基又はパー
フルオロフェニレン基である。また、式中のフェニル基
又はフェニレン基は、フッ素以外の置換基で置換されて
いてもよい。また、隣接する基であるAr¹とAr⁶、
Ar⁴とAr⁷、Ar⁴とAr⁶、Ar⁵とAr⁷、A
r³とAr⁵、Ar²とAr³は、それぞれ単結合又は
アルキレン基で互いに結合していてもよい。]

【請求項2】 前記一般式(1)の化合物の1重項のエ
ネルギーギャップが2.8～3.8 eVである請求項1
に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項3】 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる
有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセ
ンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、
請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用
材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる

◆有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセ
ンス素子において、発光層が、請求項1に記載の有機エ
レクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレ
クトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記有機エレクトロルミネッセンス素子
用材料の1重項のエネルギーギャップが2.8～3.8
eVである請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセ
ンス素子。

【請求項6】 前記有機エレクトロルミネッセンス素子
用材料が、有機ホスト材料である請求項3又は4に記載
の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層
との間に無機化合物層を有する請求項3～6のいずれか
に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 青色系発光する請求項3～7のいずれか
に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロル

ミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関し、特に、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した有機EL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に、有機EL素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。有機EL素子の発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。発光材料としてはトリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアレーン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平8-239655号公報、特開平7-138561号公報、特開平3-200289号公報等）。

【0003】最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、青色系に発光する有機EL素子が求められている。これらを解決しようとするものとして、例えば、特開平8-12600号公報には、青色発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子開示されている。フェニルアントラセン誘導体は、青色発光材料として用いられ、通常、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（Alq）錯体層との前記青色材料層の積層体として用いられ*

*るが、発光効率、寿命、青色純度が実用に用いられるレベルとしては不十分であった。特開2001-288462号公報には、アミン系芳香族化合物を発光層に用いた青色発光素子が開示されているが、発光効率が2~4cd/Aと不十分であった。特開2001-160489号公報には、アザフルオランテン化合物を発光層に添加した素子が開示されているが、黄色から緑色の発光となり、十分に色純度の高い青色を発光するに至っていない。

10 【0004】

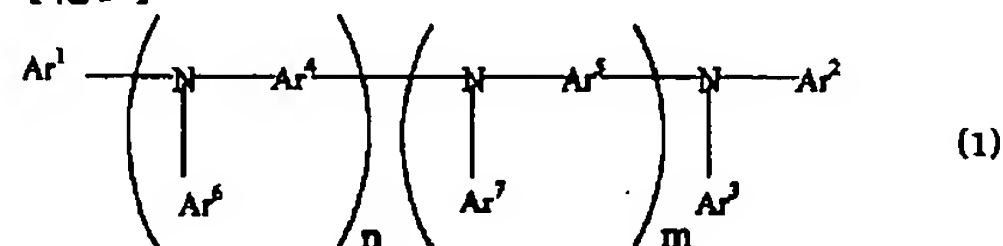
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子用材料及びそれを利用した有機EL素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、フッ素置換フェニル基又はフェニレン基が窒素に結合した特定構造を有する化合物をホスト材料として用いることにより、青色純度が高い有機EL素子が得られることを見出し本発明を解決するに至った。

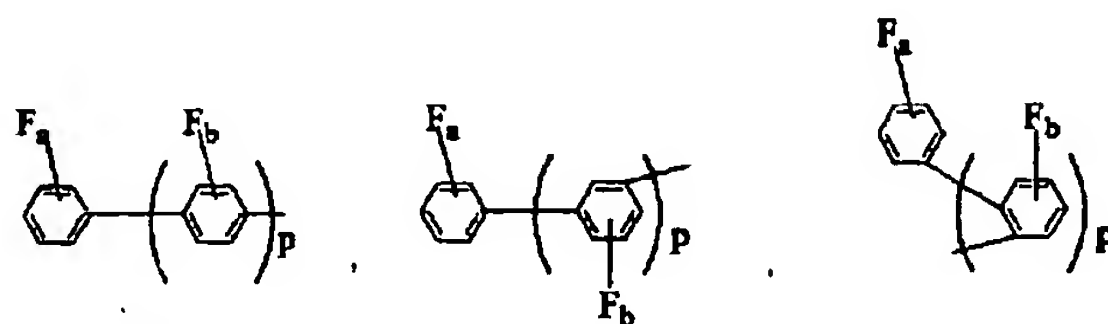
【0006】すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表される化合物からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

【化5】



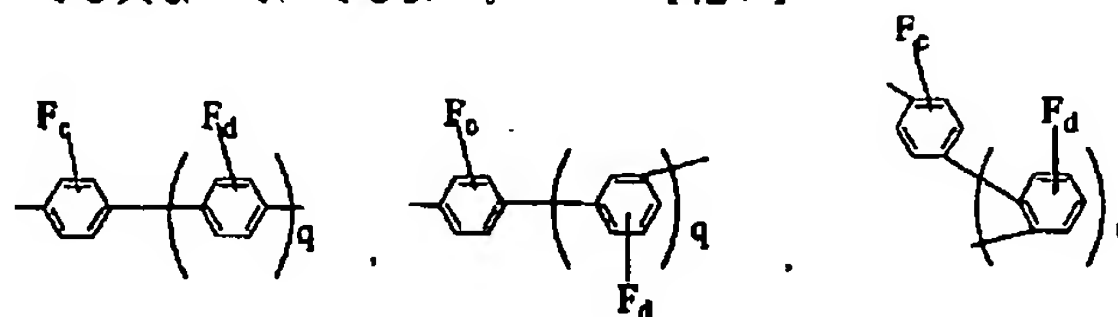
〔（1）式中、nは1~3の整数、mは0~2の整数である。Ar¹、Ar²及びAr³は、それぞれ独立に、

【化6】



（pは0~3の整数、aは0~5の整数、bは0~4の整数）で表され、互いに同一でも異なってもよい。* 40※Ar⁴及びAr⁵は、それぞれ独立に、

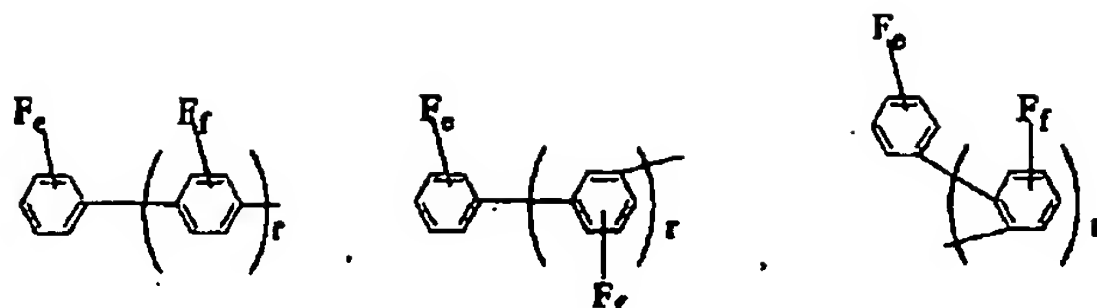
【化7】



（qは0~3の整数、c及びdは、それぞれ0~4の整数）で表され、互いに同一でも異なってもよい。A★

★r⁶及びAr⁷は、それぞれ独立に、

【化8】



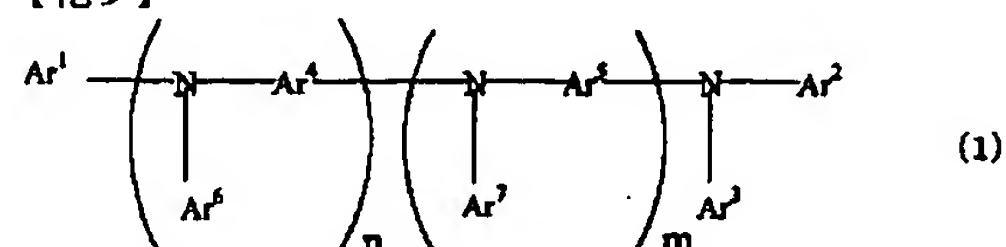
(r は0～3の整数、 e は0～5の整数、 f は0～4の整数)で表され、互いに同一でも異なってもよい。ただし、(1)式中のフェニル基又はフェニレン基のうち、少なくとも一つはパーフルオロフェニル基又はパーフルオロフェニレン基である。また、式中のフェニル基又はフェニレン基は、フッ素以外の置換基で置換されていてもよい。また、隣接する基である Ar^1 と Ar^6 、 Ar^4 と Ar^7 、 Ar^4 と Ar^6 、 Ar^5 と Ar^7 、 Ar^3 と Ar^5 、 Ar^2 と Ar^3 は、それぞれ単結合又はアルキレン基で互いに結合していてもよい。]

【0007】また、本発明は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記有機EL素子用材料を含有する有機EL素子を提供するものである。

*【0008】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式(1)で表される化合物からなる。

10 【化9】

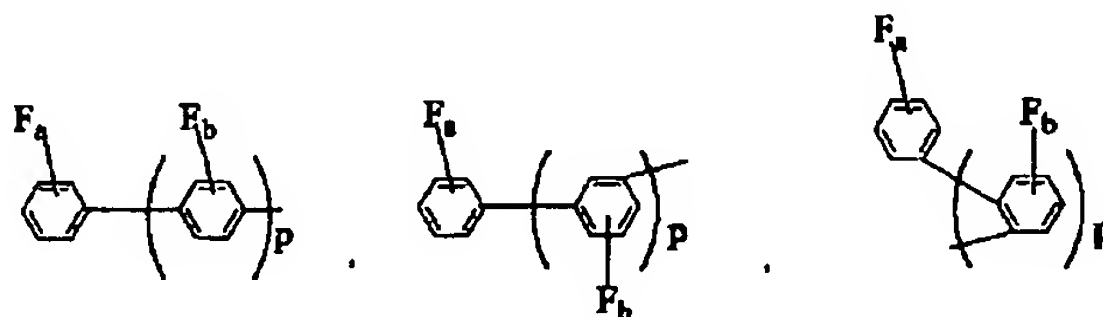


(1)式中、 n は1～3の整数、 m は0～2の整数である。

【0009】 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に、

20 【化10】

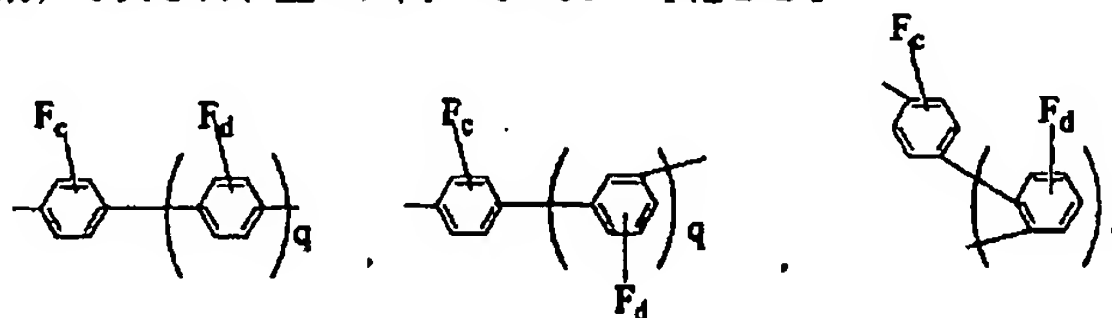
*



(p は0～3の整数、好ましくは1～2の整数、 a は0～5の整数、好ましくは3～5の整数、 b は0～4の整数、好ましくは3～4の整数)で表され、互いに同一で

※も異なってもよい。 Ar^4 及び Ar^5 は、それぞれ独立に、

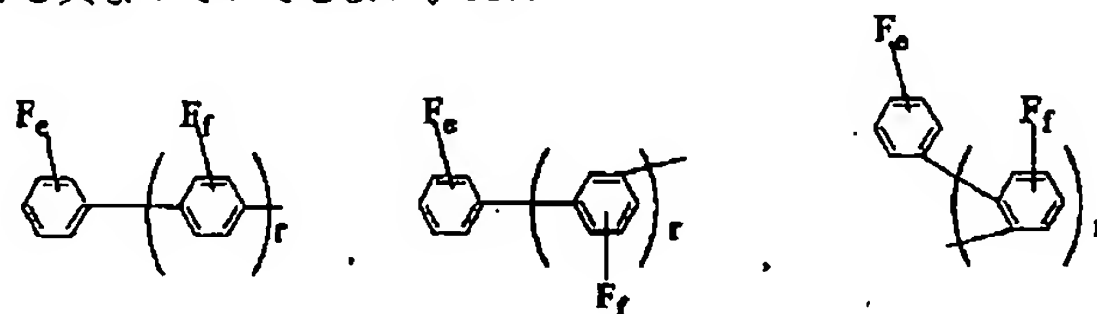
30 【化11】



(q は0～3の整数、好ましくは1～2の整数、 c 及び d は、それぞれ0～4の整数、好ましくは3～4の整数)で表され、互いに同一でも異なってもよい。A★

★ r^6 及び Ar^7 は、それぞれ独立に、

【化12】



(r は0～3の整数、好ましくは1～2の整数、 e は0～5の整数、好ましくは3～5の整数、 f は0～4の整数、好ましくは3～4の整数)で表され、互いに同一でも異なってもよい。ただし、(1)式中のフェニル基又はフェニレン基のうち、少なくとも一つはパーフル

オロフェニル基又はパーフルオロフェニレン基である。また、式中のフェニル基又はフェニレン基は、フッ素以外の置換基で置換されていてもよい。さらに、隣接する基である Ar^1 と Ar^6 、 Ar^4 と Ar^7 、 Ar^4 と Ar^6 、 Ar^5 と Ar^7 、 Ar^3 と Ar^5 、 Ar^2 と

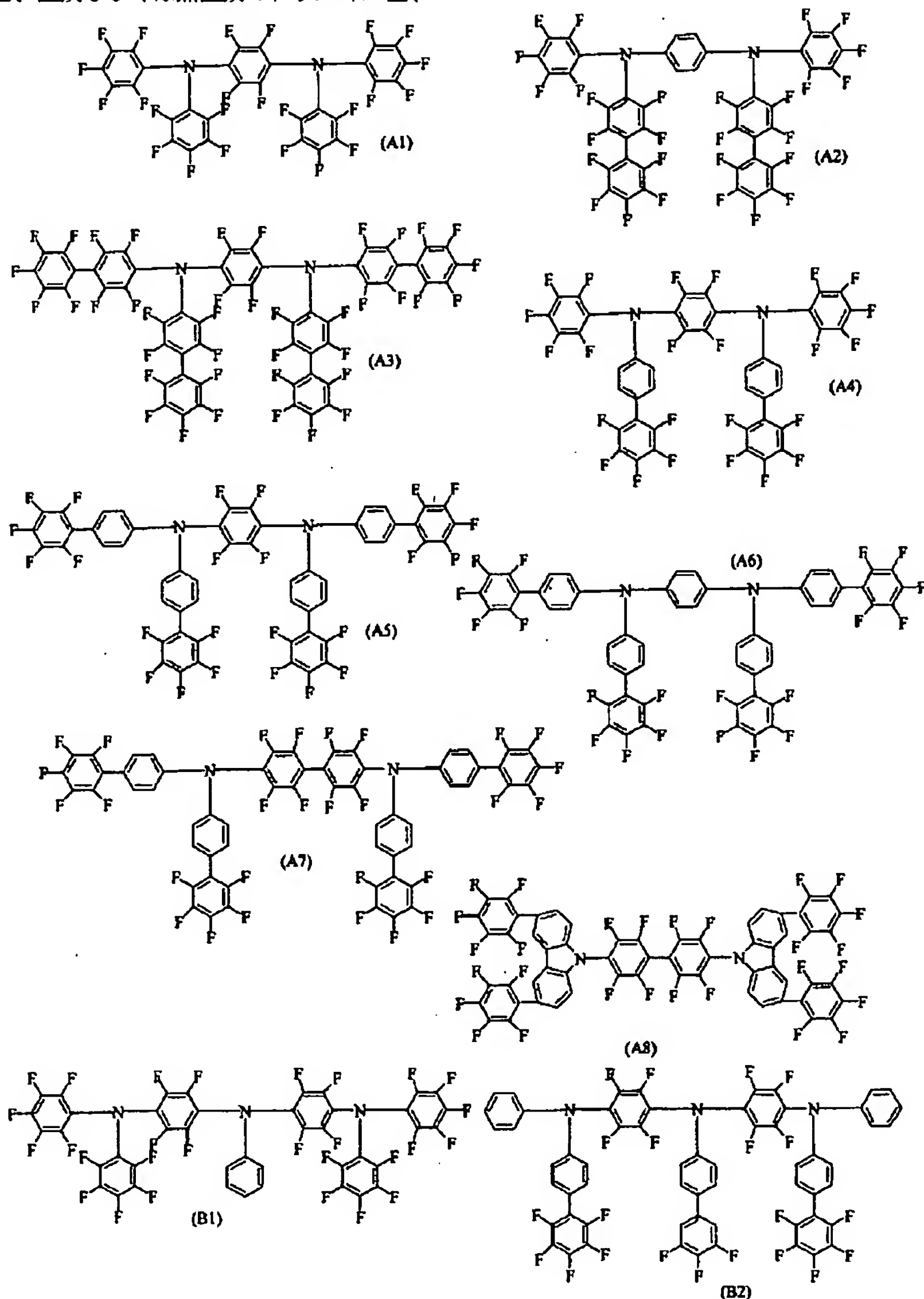
Ar³ は、それぞれ単結合又はアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）で互いに結合していてもよい。

【0010】上記一般式（1）におけるフッ素以外の置換基としては、塩素、臭素のハロゲン原子、カルバゾール基、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、トリフルオロメチル基、カルボニル基、カルボキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリールアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換のヘテロ芳香族複素環基、置換もしくは無置換のアラルキル基、*

*置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、メチル基、パーフルオロフェニレン基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、アダマンチル基、インドリジル基、アザインドリジル基、シアノ基、カルバゾイル基、インドリル基が好ましい。

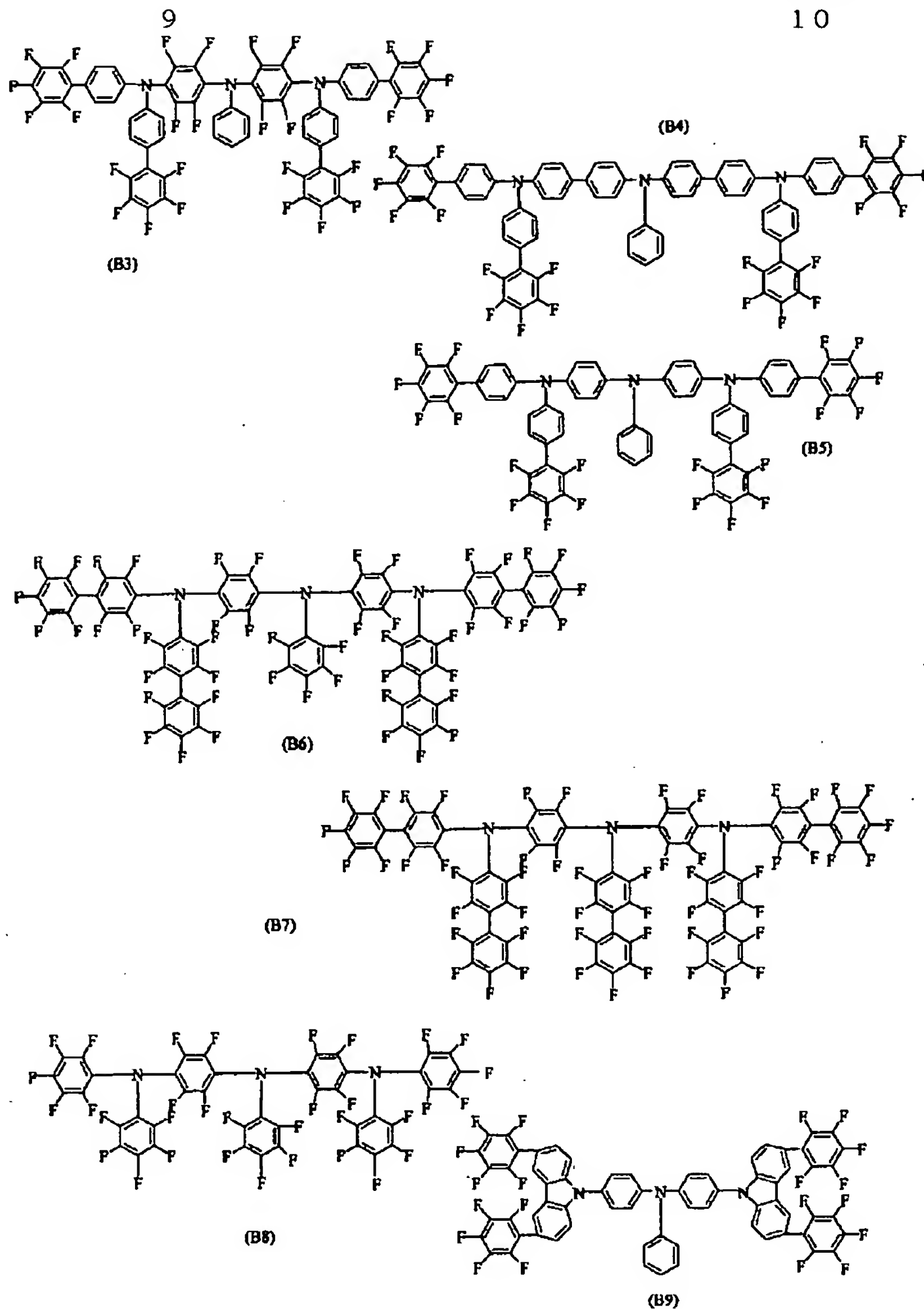
【0011】本発明の一般式（1）で表される化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【化13】



【0012】

※ ※【化14】



【0013】本発明の一般式(1)の化合物は、1重項のエネルギーギャップが2.8~3.8 eVであり、2.9~3.6 eVであると好ましい。本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(1)の化合物からなる有機EL素子用材料を含有する。また、有機EL素子の発光層に、前記一般式(1)の化合物からなる有機EL素子用材料を含有すると好ましい。本発明の有機EL素子は、青色系発光し、その純度が(0.12, 0.10)~(0.17, 0.20)と高いものである。これは、本発明の一般式(1)の化合物からなる有機EL素子用材料が、広いエネルギーギャップを有して*

いるからである。本発明の有機EL素子用材料は、有機EL素子のホスト材料であると好ましい。このホスト材料とは、正孔と電子の注入が可能であって、正孔と電子が輸送され、再結合して蛍光を発する機能を有するものである。

【0014】また、本発明の一般式(1)の化合物は、1重項のエネルギーギャップが2.8~3.8 eVと高く、3重項のエネルギーギャップも高いと考えられ、燐光素子用の有機ホスト材料としても有用である。ここで、燐光素子とは、3重項準位のエネルギー状態から基底1重項準位の状態への遷移に基づく発光の強度が他の物質に比べて高い物質、例えば、周期律表7~11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体な

どの燐光物質を含む、いわゆる燐光を利用した有機電界発光素子のことである。有機EL素子の発光層において、生成される分子励起子には、1重項励起子と三重項励起子とが混合していて、1重項励起子及び3重項励起子は、一般的には1:3の割合で、3重項励起子の方が多く生成されていると言われている。また、通常の蛍光を使った有機EL素子では、発光に寄与する励起子は1重項励起子であって、3重項励起子は非発光性である。このため、3重項励起子は最終的には熱として消費されてしまい、生成率の低い1重項励起子から発光が生じている。したがって、有機EL素子においては、正孔と電子との再結合によって発生するエネルギーのうち、3重項励起子の方へ移動したエネルギーは大きい損失となっている。

【0015】このため、本発明の化合物を燐光素子に利用することにより、3重項励起子のエネルギーを発光に使用できるので、蛍光を使った素子の3倍の発光効率の得られると考えられる。また、本発明の化合物は、燐光素子の発光層に用いると、該層に含まれる7~11族から選ばれる金属を含有する燐光性有機金属錯体の励起3重項準位より高いエネルギー状態の励起3重項準位を有し、さらに安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度(T_g:80~160℃)を有し、正孔及び/又は電子を効率よく輸送することができ、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくいと考えられる。

【0016】本発明の有機EL素子は、前記したように陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。また、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層したものがある。

【0017】発光層には、必要に応じて、本発明の一般式(1)の化合物に加えてさらなる公知のホスト材料、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用し、組み合わせて使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができ、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率を向上させたり、燐光発光に寄与する他のドーピング材料と組み合わせて用いることにより、従来の発光輝度や発光効率を向上させることができる。また、本発明の有機EL素子におけ

る正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機薄膜層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。本発明の有機EL素子は、電子輸送層や正孔輸送層が、一般式(1)の化合物からなる有機EL素子用材料を含有してもよい。

【0018】本発明の一般式(1)の化合物と共に有機薄膜層に使用できる発光材料又はホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ビレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカ、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】これらの正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体又はフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-

N, N' - (3-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4-n-ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) - 4-フェニル - シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0021】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、キノキサリン、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】これらの電子注入材料の中で、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物又は含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル) - 1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル) - 1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル) - 5-(4"-ビフェニル) 1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル) - 4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル) - 5-(4"-ビフェニル) - 1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル) - 1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル) - 5-(4"-ビフェニル) - 1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル) - 1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

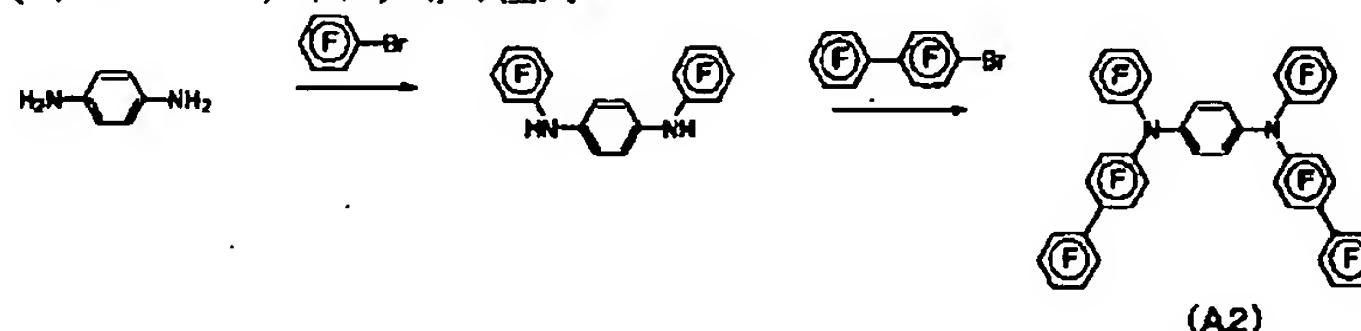
【0024】また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0025】本発明の有機EL素子は、少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、SiO_x、

AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、 LiO_x 、 LiON 、 TiO_x 、 TiON 、 TaO_x 、 TaON 、 TaN_x 、Cなど各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaF が好ましい。

【0026】本発明の有機EL素子は、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0027】本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式*



※式中、ベンゼン環内にFが記載されているものは、フッ素以外の基に結合した結合手以外の全ての水素がフッ素で置換されていることを示す。

【0030】(1) N, N'-ペンタフルオロフェニル-1, 4-フェニレンジアミンの合成
アルゴン気流下、冷却管付き1L三口フラスコ中に、

*成膜法のいずれの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり発光効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nm~10μmの範囲が適しているが、10nm~0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0028】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。また、いずれの層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の一般式(1)の化合物を用いることにより、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子を得ることができ、この有機EL素子は、例えば電子写真感光体、壁掛けテレビ用フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯、アクセサリ等に好適に用いられる。

【0029】

【実施例】次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例1(化合物(A2)の合成)

化合物(A2)の合成経路を以下に示す。

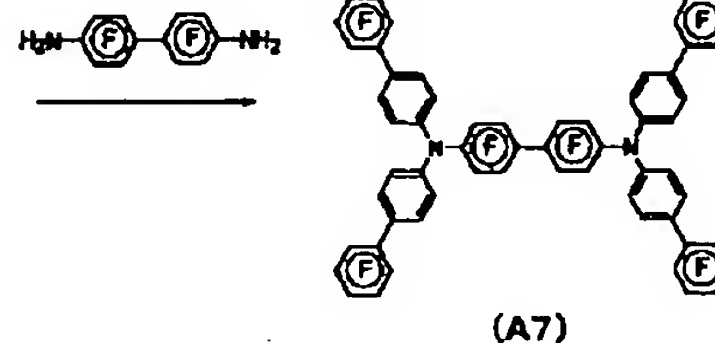
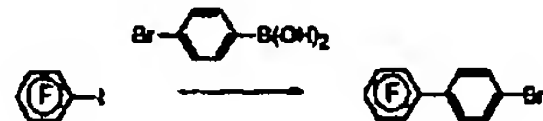
【化15】

※1, 4-フェニレンジアミン10.8g(0.1mol)、プロモペンタフルオロベンゼン49.3g(0.2mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバリジウム1.4g(1.5mol%)、トリ-n-ブチルホスフィン0.6g(3mol%)、n-ブトキシナトリウム19.2g(0.2mol)、乾燥トルエン50

0 mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100 mLにて洗浄し、目的とするN, N'-ペンタフルオロフェニル-1, 4-フェニレンジアミン17.6 g (収率40%)を得た。

(2) 化合物(A2)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200 mL三口フラスコ中に、N, N'-ペンタフルオロフェニル-1, 4-フェニレンジアミン4.4 g (10 mmol)、4-ブロモノナフルオロビフェニル8.7 g (22 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.14 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム2.1 g (22 mmol)、乾燥トルエン100 mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100 mLにて*



【0032】(1) 4'-ブロモ-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロビフェニルの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500 mL三口フラスコ中に、ヨードペンタフルオロベンゼン32.3 g (0.11 mol)、4-ブロモフェニルボロン酸20.8 g (0.11 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.6 g (1.5 mol%)、炭酸ナトリウム0.15 g (0.3 mol)、トルエン200 mL、水150 mLを加えた後、一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100 mLにて洗浄した。この粗結晶は、酢酸エチルにて再結晶により精製し、目的とする4'-ブロモ-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロビフェニル27.5 g (収率85%)を得た。

(2) 化合物(A7)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500 mL三口フラスコ中に、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル3.2 g (10 mmol)、4'-ブロモ-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロビフェニル16.1 g (50 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.14 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム4.8 g (50 mmol)、乾燥トルエン300 mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100 mLにて洗浄し、黄色粉末9.0 g (収率70%)を得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(A7)と同定した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

* 洗浄し、白色粉末8.5 g (収率80%)を得た。このものは、NMR、IR及びFD-MS (フィールドディフュージョンマスペクトル)の測定により、化合物(A2)と同定した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

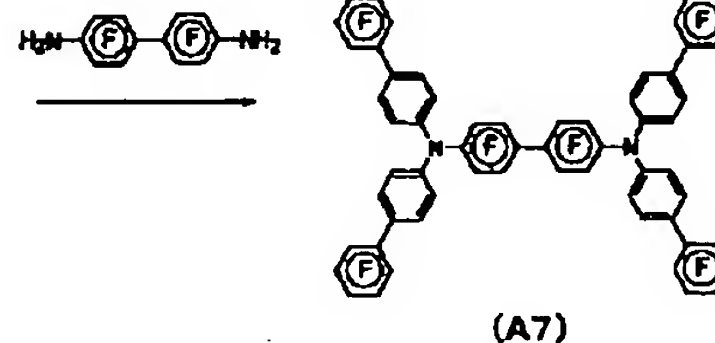
FD-MS, calcd for $C_{42}H_4F_{28}N_2 = 1068$, found, $m/z = 1068$

さらに、得られた化合物をトルエンに溶解し、 10^{-5} mol/リットルの溶液とし、分光光度計(日立社製U3410)にて吸収スペクトルを計測し、吸収端の波長より換算しエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

【0031】合成例2(化合物(A7)の合成)

化合物(A7)の合成経路を以下に示す。

【化16】



※ 5, 6-ペンタフルオロビフェニル16.1 g (50 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.14 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム4.8 g (50 mmol)、乾燥トルエン300 mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100 mLにて洗浄し、黄色粉末9.0 g (収率70%)を得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(A7)と同定した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

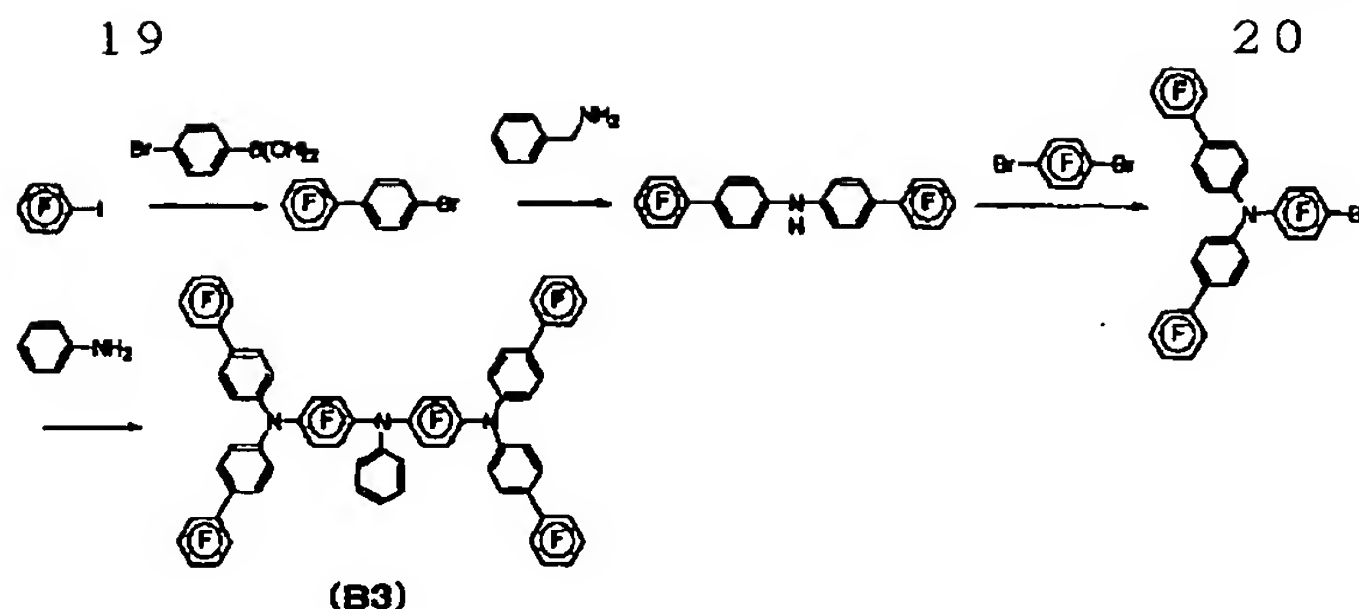
FD-MS, calcd for $C_{60}H_{16}F_{28}N_2 = 1296$, found, $m/z = 1296$

さらに、得られた化合物について合成例1と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

【0033】合成例3(化合物(B3)の合成)

化合物(B3)の合成経路を以下に示す。

【化17】



【0034】(1) 4'-ブromo-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロビフェニルの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500mL三口フラスコ中に、ヨードペンタフルオロベンゼン32.3g (0.1mol)、4-ブromoフェニルボロン酸20.8g (0.1mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.6g (1.5mmol)、炭酸ナトリウム0.15g (0.3mmol)、トルエン200mL、水150mLを加えた後、一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100mLにて洗浄した。この粗結晶は、酢酸エチルにて再結晶により精製し、目的とする4'-ブromo-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロビフェニル27.5g (収率85%)を得た。

(2) ジ(2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロビフェニル)アミンの合成

アルゴン気流下、冷却管付き1L三口フラスコ中に、ベンジルアミン4.3g (0.04mol)、4'-ブromo-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロビフェニル25.8g (0.08mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.6g (1.5mmol)、トリートブチルホスフィン0.2g (3mmol)、トブトキシナトリウム9.6g (0.1mol)、乾燥トルエン300mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100mLにて洗浄し、粗結晶を得た。300mL一口フラスコに、上記粗結晶、Pd-C (10%)

1.6g、クロロホルム100mL、エタノール20mLを加えた。次に、水素ガス2Lが充填された風船(名称:ガス袋)を装着した3方コックをフラスコに取り付け、真空ポンプを用いてフラスコ系内を水素ガスで10回置換した。減った水素ガスを新たに充填し、水素ガスの容積を再び2Lにした後、室温で一晩、激しく溶液を撹拌した。反応終了後、ジクロロメタン50mLを加え、触媒をろ別した。ろ液を留去し、得られた残さにトルエン150mLを加え、乾燥管を装着して85℃まで昇温し溶解させた後、一晩放置して室温まで徐冷することにより再結晶化させた。析出した結晶を濾別し、50℃で真空乾燥することにより、目的とするジ(2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロビフェニル)*50

*アミン18g (収率90%)を得た。

【0035】(3) ジ(2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロビフェニル)-4-ブromoテトラフルオロフェニルアミンの合成

アルゴン気流下、冷却管付き1L三口フラスコ中に、1, 4-ジブromoテトラフルオロベンゼン9.2g (0.03mol)、ジ(2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロビフェニル)アミン15.0g (0.03mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.42g (1.5mmol)、トリートブチルホスフィン0.18g (3mmol)、トブトキシナトリウム2.9g (0.03mmol)、乾燥トルエン300mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100mL、塩化メチレン100mLにて洗浄し、目的とするジ(2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロビフェニル)-4-ブromoテトラフルオロフェニルアミン7.6g (収率35%)を得た。

(4) 化合物(B3)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200mL三口フラスコ中に、ジ(2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロビフェニル)-4-ブromoテトラフルオロフェニルアミン7.3g (10mmol)、アニリン0.4g (4mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.06g (1.5mmol)、トリートブチルホスフィン0.02g (3mmol)、トブトキシナトリウム1.0g (10mmol)、乾燥トルエン50mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100mLにて洗浄し、黄色粉末2.8g (収率50%)を得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(B3)と同定した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

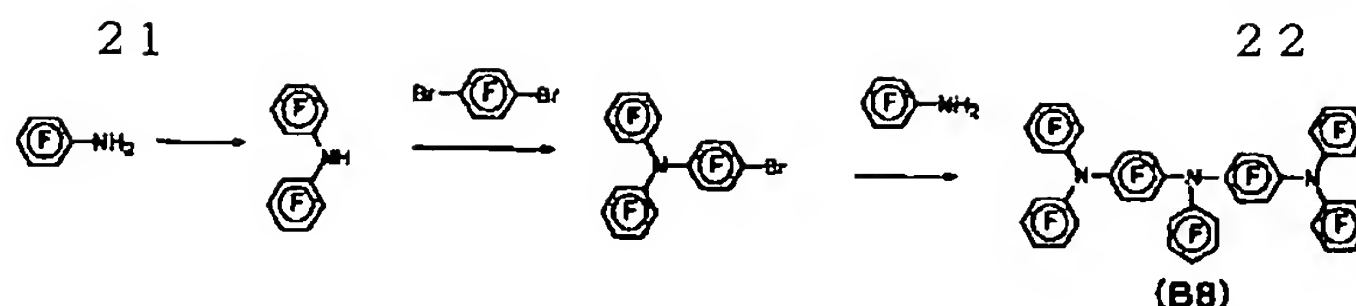
FD-MS, calcd for $C_{66}H_{21}F_{28}N_3$ = 1387, found, m/z = 1387

さらに、得られた化合物について合成例1と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

【0036】合成例4(化合物(B8)の合成)

化合物(B8)の合成経路を以下に示す。

【化18】



【0037】(1) ジペンタフルオロフェニルアミンの合成

アルゴン気流下、冷却管付き100L三口フラスコ中に、ペンタフルオロアニリン18.3g (0.1mol)、ブromoペンタフルオロベンゼン6.2g (0.05mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.7g (1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.3g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム5.8g (0.06mol)、乾燥トルエン200mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100mLにて洗浄し、目的とするジペンタフルオロフェニルアミン10.3g (収率90%)を得た。

(2) ジペンタフルオロフェニル-4-ブromotetraフルオロフェニルアミンの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500mL三口フラスコ中に、1,4-ジブromotetraフルオロベンゼン9.2g (0.03mol)、ジペンタフルオロフェニルアミン6.8g (0.03mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.42g (1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.18g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム2.9g (0.03mol)、乾燥トルエン200mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100mL、塩化メチレン100mLにて洗浄し、目的とするジペンタフルオロフェニル-4-ブromotetraフルオロフェニルアミン7.8g (収率45%)を得た。

(3) 化合物(B8)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200mL三口フラスコ中に、ジペンタフルオロフェニル-4-ブromotetraフルオロフェニルアミン5.8g (10mmol)、ジペンタフルオロフェニルアミン0.7g (4mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.06g (1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.02g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム1.0g (10mmol)、乾燥トルエン50mLを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100mLにて洗浄し、黄色粉末2.8g (収率60%)を得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(B8)と同定した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for $C_{42}F_{33}N_3$ = 1173, found, m/z = 1173

*さらに、得られた化合物について合成例1と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

【0038】

【表1】

表 1

	化合物	エネルギーギャップ (eV)
合成例1	A2	3.2
合成例2	A7	3.1
合成例3	B3	3.1
合成例4	B8	3.2

【0039】実施例1

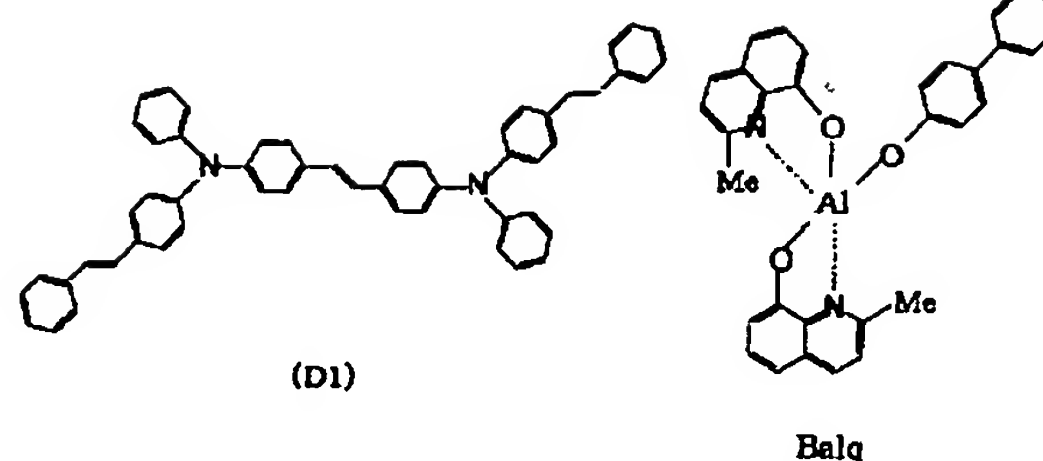
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、このTPD232膜上に膜厚20nmの4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(NPD膜)を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このNPD膜上に膜厚40nmの上記化合物(A2)を蒸着し成膜した。この時、同時に下記化合物(D1)を、(A2):(D1)の重量比40:3で蒸着した。なお、化合物(D1)は、青色を発光させるため、1重項のエネルギーが2.79eVと低い発光性分子である。化合物(A2)と(D1)との混合膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmで下記Balq(Meはメチル基)を成膜した。Balq膜は、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、第2の電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を製造した。この素子は、直流電圧5.2Vで発光輝度155cd/m²、発光効率5.8cd/Aの高効率な青色発光が得られた。また、色度座標は(0.15, 0.17)であり、色純度が高かった。

【0040】

*50 【化19】

23

24



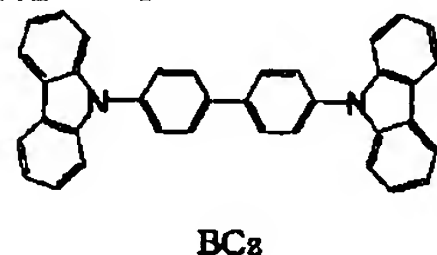
【0041】実施例2～4

実施例1において、化合物(A2)の代わりに、表2に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表2に示した。

【0042】比較例1

実施例1において、化合物(A2)の代わりに、従来公知の化合物である下記化合物BCzを用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表2に示した。

【化20】

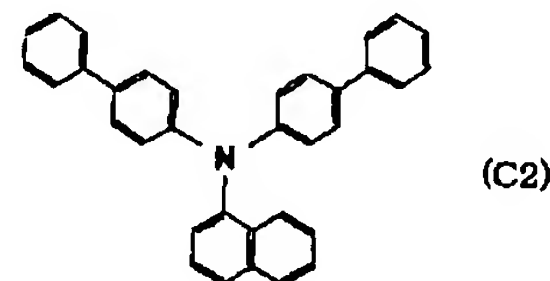


20

*【0043】比較例2

実施例1において、化合物(A2)の代わりに、特開2001-288462号公報に記載の下記化合物(C2)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表2に示した。

【化21】



【0044】

【表2】

*
表 2

	発光層の有機 ホスト材料	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色	色度座標
実施例1	A2	5.2	155	5.8	青	(0.15, 0.17)
実施例2	A7	5.3	172	5.5	青	(0.14, 0.16)
実施例3	B3	5.5	181	5.4	青	(0.15, 0.16)
実施例4	B8	5.2	188	6.2	青	(0.14, 0.16)
比較例1	BCz	8.5	70	2.4	青	(0.14, 0.16)
比較例2	C2	6.5	65	2.6	青	(0.14, 0.16)

【0045】表2に示したように、比較例の従来公知の化合物BCz及び(C2)に対して、本発明の化合物を用いた有機EL素子は、低電圧駆動であり、かつ高効率の青色発光が得られる。また、本発明の化合物は、エネルギーギャップが広いので、エネルギーギャップの広い発光性分子を発光層に混合し発光させることができる。

【0046】

※

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の一般式(1)で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を利用すると、発光効率及び色純度が高く、青色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、各種電子機器の光源等として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H05B 33/22

識別記号

F I

H05B 33/22

テームコード(参考)

A

C